

(13)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-274849

(43)Date of publication of application : 13.10.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
 G03F 7/027
 C08F 2/48
 C09D 5/00
 C09D163/10
 G03F 7/028
 H05K 3/28
 // C08F290/06

(21)Application number : 09-096545

(71)Applicant : NIKKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1997

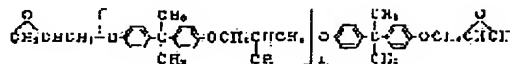
(72)Inventor : KOBAYASHI NORIAKI
TSUKATANI TOSHIHIDE

(54) SOLDER PHOTORESIST INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable development with a dilute aq. alkali soln. and to improve bendability, soldering resistance, adhesion and chemical resistance by incorporating a specified UV-curing resin, a diluent, etc.

SOLUTION: This solder photoresist ink compsn. contains a UV-curing resin, a diluent, a photopolymn. initiator and epoxy resin. The UV-curing resin is obtd. as follows; cresol-novolak type epoxy resin having 65-95° C softening point and epoxy equiv. of 180-230 is mixed with bisphenol A type epoxy resin represented by the formula in a weight ratio of 4:6 to 9:1, the resultant mixture is allowed to react with unsatd. monocarboxylic acid and it is allowed to react further with a dibasic acid anhydride. In the formula, R is H or 2,3-epoxypropyl, at least one of R's in one molecule is 2,3-epoxypropyl and (m) is 1-10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-274849

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
G 0 3 F 7/027	5 1 5	G 0 3 F 7/027	5 1 5
	5 0 2		5 0 2
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48	
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	C
163/10		163/10	

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-96545	(71) 出願人	000226161 日華化学株式会社 福井県福井市文京4丁目23番1号
(22) 出願日	平成9年(1997)3月31日	(72) 発明者	小林 紀秋 福井県福井市文京4丁目27番12号 ヴィラ ージュニッカ10H
		(72) 発明者	塚谷 才英 福井県福井市日之出5丁目13番17号 メゾ ンクレールB21
		(74) 代理人	弁理士 内山 充

(54) 【発明の名称】 ソルダーフォトレジストインキ組成物

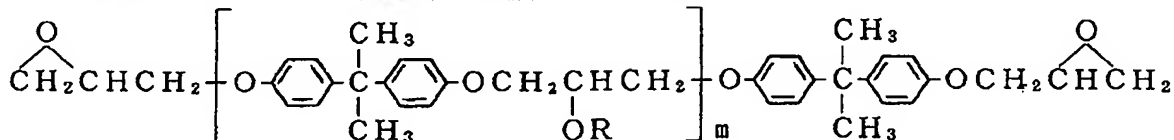
(57) 【要約】

【課題】組成物形態が液状で、希アルカリ水溶液で現像が可能であり、屈曲性、はんだ耐熱性、密着性、耐薬品性などに優れた硬化塗膜を与える、特にプリント配線基板製造用に適したソルダーフォトレジストインキ組成物を提供する。

【解決手段】クレゾールノボラック型エポキシ樹脂と1分子中に3個以上のエポキシ基を有するビスフェノールA型エポキシ樹脂の4/6～9/1(重量比)の混合物に、不飽和モノカルボン酸を反応させ、さらに二塩基酸無水物を反応させた紫外線硬化性樹脂、希釈剤、光重合開始剤及びエポキシ樹脂を含有することを特徴とするソルダーフォトレジストインキ組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】軟化点が65～95℃であり、エポキシ当量が180～230であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂と、一般式〔1〕で表されるビスフェノールA型エポキシ樹脂の4/6～9/1（重量比）の混合物 *



…〔1〕

（ただし、式中、Rは水素又は2,3-エポキシプロピル基であって、少なくとも分子中1個のRは2,3-エポキシプロピル基であり、mは1～10である。）

【請求項2】エポキシ樹脂混合物に反応させる不飽和モノカルボン酸の量が、エポキシ基1当量あたり0.9～1.2モルである請求項1記載のソルダーフォトレジストインキ組成物。

【請求項3】エポキシ樹脂混合物と不飽和モノカルボン酸との反応生成物に反応させる二塩基酸無水物の量が、エポキシ樹脂混合物に反応させた不飽和モノカルボン酸の0.4～1.0モル倍である請求項1又は請求項2記載のソルダーフォトレジストインキ組成物。

【請求項4】紫外線硬化性樹脂の酸価が、40～100mgKOH/gである請求項1、請求項2又は請求項3記載のソルダーフォトレジストインキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

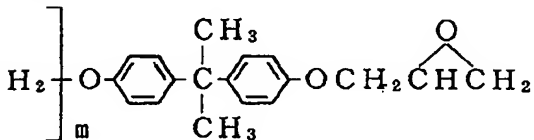
【発明の属する技術分野】本発明は、ソルダーフォトレジストインキ組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、組成物形態が液状で、希アルカリ水溶液で現像が可能であり、屈曲性、はんだ耐熱性、密着性、耐薬品性に優れた硬化塗膜を与える、特にプリント配線基板製造用に適したソルダーフォトレジストインキ組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、プリント配線基板加工分野では、ソルダーフォトレジストインキとして、光硬化性組成物が多く使用され、ソルダーフォトレジストインキの種類として、液状のレジストインキ組成物が用いられるようになってきた。例えば、特開昭61-243869号公報には、希アルカリ溶液により現像可能な光硬化性の液状レジストインキ組成物として、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と、多塩基酸無水物とを反応して得られる活性エネルギー線硬化性樹脂、光重合開始剤及び希釈剤を含んでなる組成物が開示されている。このレジストインキは、耐熱性に優れてはいるものの、クラックが生じやすく脆いという問題点が

に、不飽和モノカルボン酸を反応させ、さらに二塩基酸無水物を反応させた紫外線硬化性樹脂、希釈剤、光重合開始剤及びエポキシ樹脂を含有することを特徴とするソルダーフォトレジストインキ組成物。

【化1】



あった。一方、特開平7-207211号公報には、フレキシブルプリント配線板用レジストインキ組成物として、3個以上のエポキシ基を有するビスフェノールA型エポキシ樹脂と不飽和基含有モノカルボン酸との付加生成物と、無水コハク酸との反応生成物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂、光重合開始剤、希釈剤及び硬化成分を含有する組成物が開示されている。このレジストインキ組成物は、屈曲性に優れてはいるものの、耐熱性が劣り、ソルダーフォトレジストインキとしては使用できないという問題点があった。

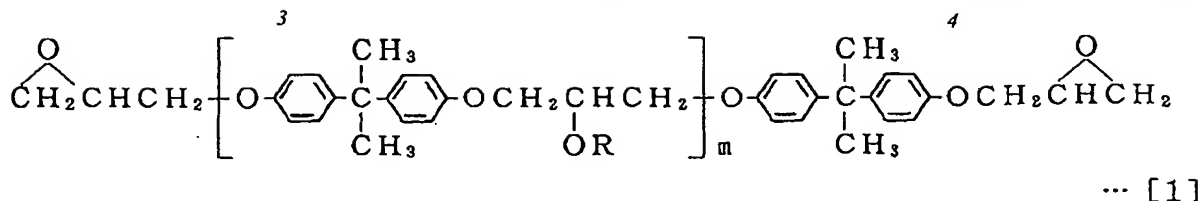
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、組成物形態が液状で、希アルカリ水溶液で現像が可能であり、屈曲性、はんだ耐熱性、密着性、耐薬品性などに優れた硬化塗膜を与える、特にプリント配線基板製造用に適したソルダーフォトレジストインキ組成物を提供することを目的となされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂とビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物に、不飽和モノカルボン酸を反応させ、さらに二塩基酸無水物を反応して得られる紫外線硬化性樹脂、希釈剤、光重合開始剤及びエポキシ樹脂を含有するソルダーフォトレジストインキ組成物が、屈曲性に優れ、かつはんだ耐熱性にも優れた硬化塗膜を与えることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、（1）軟化点が65～95℃であり、エポキシ当量が180～230であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂と、一般式〔1〕で表されるビスフェノールA型エポキシ樹脂の4/6～9/1（重量比）の混合物に、不飽和モノカルボン酸を反応させ、さらに二塩基酸無水物を反応させた紫外線硬化性樹脂、希釈剤、光重合開始剤及びエポキシ樹脂を含有することを特徴とするソルダーフォトレジストインキ組成物、

【化2】

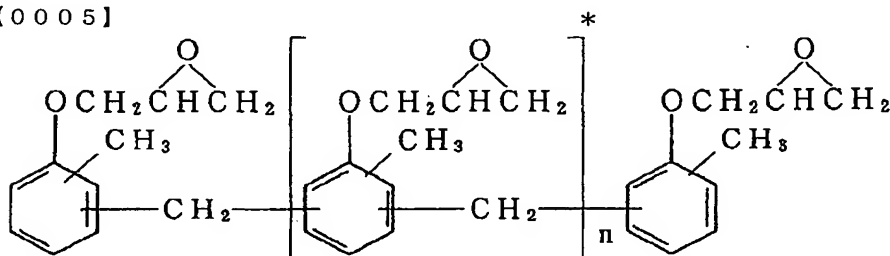


(ただし、式中、Rは水素又は2,3-エポキシプロピル基であって、少なくとも分子中1個のRは2,3-エポキシプロピル基であり、mは1~10である。)

(2) エポキシ樹脂混合物に反応させる不飽和モノカルボン酸の量が、エポキシ基1当量あたり0.9~1.2モルである第(1)項記載のソルダーフォトレジストインキ組成物、(3) エポキシ樹脂混合物と不飽和モノカルボン酸との反応生成物に反応させる二塩基酸無水物の量が、エポキシ樹脂混合物に反応させた不飽和モノカルボン酸の0.4~1.0モル倍である第(1)項又は第(2)項記載のソルダーフォトレジストインキ組成物、及び、

(4) 紫外線硬化性樹脂の酸価が、40~100mgKOH/gである第(1)項、第(2)項又は第(3)項記載のソルダーフォトレジストインキ組成物、を提供するものである。

【0005】



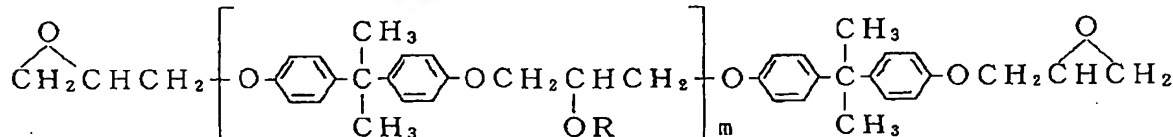
... [2]

一般式[2]において、nは通常3~10である。本発明において用いるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂は、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂であることが好ましい。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の軟化点が65℃未満であると、硬化塗膜のはんだ耐熱性が不足するおそれがある。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の軟化点が95℃を超えると、エポキシ樹脂混合物への不飽和モノカルボン酸の反応及び二塩基酸無水物の反応が円滑に進行しないおそれがある。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ当量が180未満※40

※であると、硬化塗膜の屈曲性が不足するおそれがある。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ当量が230を超えると、硬化塗膜のはんだ耐熱性及び密着性が不足するおそれがある。エポキシ樹脂の軟化点は、JIS K 7234にしたがって測定することができる。エポキシ樹脂のエポキシ当量は、JIS K 7236にしたがって測定することができる。

【0006】本発明においては、一般式[1]で表されるビスフェノールA型エポキシ樹脂を使用する。

【化4】



一般式[1]において、Rは水素又は2,3-エポキシプロピル基であって、少なくとも分子中1個のRは2,3-エポキシプロピル基であり、mは1~10である。このようなビスフェノールA型エポキシ樹脂は、一般式

[1]においてRがすべて水素であるビスフェノールA型エポキシ樹脂に、例えば、水酸化ナトリウムの存在下にエピクロロヒドリンを反応することによって得ることができる。本発明において用いるビスフェノールA型エ

5

ポキシ樹脂は、軟化点が55～70℃であることが好ましい。本発明において用いるビスフェノールA型エポキシ樹脂は、エポキシ当量が200～450であることが好ましく、270～370であることがより好ましい。本発明において、軟化点が65～95℃であり、エポキシ当量が180～230であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂と、一般式〔1〕で表されるビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合比は、4/6～9/1（重量比）である。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の量が少なく、この混合比が4/6（重量比）未満であると、硬化塗膜のはんだ耐熱性が低下するおそれがある。ビスフェノールA型エポキシ樹脂の量が少なく、この混合比が9/1（重量比）を超えると、硬化塗膜の屈曲性が低下するおそれがある。

【0007】本発明においては、上記のエポキシ樹脂混合物に、不飽和モノカルボン酸を反応させる。エポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸を反応することにより、オキシラン環が開環し、水酸基とエステル結合が生成する。使用する不飽和モノカルボン酸には特に制限はなく、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、ソルビン酸、桂皮酸などを挙げることができる。これらの中で、アクリル酸は、エポキシ基との反応性が良好で、生成した樹脂の紫外線硬化性が優れているので、特に好適に使用することができる。本発明において、不飽和モノカルボン酸は、1種を単独で使用するができ、2種以上を組み合わせて使用することができる。エポキシ樹脂混合物と不飽和モノカルボン酸の反応方法には特に制限はなく、例えば、エポキシ樹脂混合物と不飽和モノカルボン酸を、適当な反応希釈剤中で加熱することにより反応することができる。反応希釈剤としては、有機溶剤又は光重合性モノマーを用いることができる。反応希釈剤として用いる有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤類、セロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類、カルビトール、ブチルカルビトールなどのカルビトール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテートなどの酢酸エステル類などを挙げることができる。これらの中で、石油系溶剤類及び酢酸エステル類を特に好適に使用することができる。反応希釈剤として用いる光重合性モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリ

6

ル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレートなどの単官能アクリレート化合物、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、多官能エポキシアクリレート類などの多官能アクリレートなどを挙げることができる。本発明において、反応希釈剤は、1種を単独で使用することができ、あるいは、2種以上を組み合わせて使用することができる。本発明においては、反応希釈剤は、反応系の総重量に対して20～50重量%となるよう添加することが好ましい。

【0008】本発明において、軟化点が65～95℃であり、エポキシ当量が180～230であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂と、一般式〔1〕で表されるビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物に反応させる不飽和モノカルボン酸の量は、エポキシ樹脂混合物のエポキシ基1当量あたり0.9～1.2モルであることが好ましく、1.0～1.1モルであることがより好ましく、1.00～1.05モルであることがさらに好ましい。エポキシ樹脂混合物に反応させる不飽和モノカルボン酸の量が、エポキシ基1当量あたり0.9モル未満であると、この後の合成時に目的としない反応を引き起こし、樹脂のゲル化を生ずるおそれがある。エポキシ樹脂混合物に反応させる不飽和モノカルボン酸の量が、エポキシ基1当量あたり1.2モルを超えると、過剰のカルボキシル基が残存し、また低分子量のモノカルボン酸が樹脂中に含有されることにより、硬化塗膜の特性が低下するおそれがある。本発明において、エポキシ樹脂混合物と不飽和モノカルボン酸との反応温度は、100～120℃であることが好ましい。反応温度が100℃未満であると、反応速度が遅く、反応に長時間を要するおそれがある。反応温度が120℃を超えると、不飽和モノカルボン酸が熱重合を起こし、反応中にゲル化を生ずるおそれがある。本発明においては、エポキシ樹脂混合物と不飽和モノカルボン酸の反応に際して、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムアイオダイ

ド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチビン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウムなどの触媒を用いることができる。触媒の使用量は、反応原料混合物に対して、0.1～10重量%であることが好ましい。さらに、反応中の重合を防止するために、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロールなどの重合禁止剤を使用することが好ましい。重合禁止剤の使用量は、反応原料混合物に対して、0.01～1重量%であることが好ましい。

【0009】本発明においては、エポキシ樹脂混合物と不飽和モノカルボン酸との反応生成物に、さらに二塩基酸無水物を反応させる。エポキシ樹脂混合物と不飽和モノカルボン酸の反応生成物は、単離することなく、反応希釈剤溶液のまま、二塩基酸無水物との反応に供することができる。反応させる二塩基酸無水物には特に制限はなく、飽和二塩基酸無水物又は不飽和二塩基酸無水物のいずれをも使用することができる。二塩基酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルブテニルテトラヒドロ無水フタル酸などを挙げることができる。これらの中で、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸及びメチルテトラヒドロ無水フタル酸を特に好適に使用することができる。本発明において、二塩基酸無水物は、1種を単独で使用することができ、2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0010】二塩基酸無水物は、エポキシ樹脂混合物と不飽和モノカルボン酸の反応生成物が有する水酸基と反応し、エステル結合と遊離のカルボキシル基を生成する。反応させる二塩基酸無水物の量は、エポキシ樹脂混合物に反応させた不飽和モノカルボン酸の0.4モル～1.0モル倍であることが好ましい。エポキシ樹脂混合物には、反応させた不飽和モノカルボン酸のモル数に等しい当量数の水酸基が生成するほかに、エポキシ樹脂が最初から有していた水酸基が存在する。エポキシ樹脂混合物に反応させた不飽和モノカルボン酸の0.4モル～1.0モル倍の二塩基酸無水物を反応させることにより、樹脂が有する水酸基の一部をそのまま残し、残りの水酸基をエステル化することができる。反応させる二塩基酸無水物の量が、エポキシ樹脂混合物に反応させた不飽和モノカルボン酸の0.4モル倍未満であると、ソルダーフォトレジストインキ組成物の希アルカリ現像性が低下するおそれがある。反応させる二塩基酸無水物の量が、エポキシ樹脂混合物に反応させた不飽和モノカルボン酸の1.0モル倍を超えると、ソルダーフォトレジストインキ組成物の保存安定性が低下するおそれがある。本発明において、二塩基酸無水物は、エポキシ樹脂混合

物と不飽和モノカルボン酸の反応生成物に添加して反応させる。反応生成物が反応希釈剤の溶液として存在する場合は、この溶液に二塩基酸無水物を添加して溶解し、加熱することにより、反応を進めることができる。反応温度は、70℃～100℃であることが好ましい。エポキシ樹脂混合物と不飽和モノカルボン酸の反応生成物に、さらに二塩基酸無水物を反応して得られる紫外線硬化性樹脂は、酸価が40～100mgKOH/gであることが好ましく、55～85mgKOH/gであることがより好ましい。紫外線硬化性樹脂の酸価は、反応する二塩基酸無水物の量を適宜選択することにより、容易に調整することができる。紫外線硬化性樹脂の酸価が40mgKOH/g未満であると、ソルダーフォトレジストインキ組成物の希アルカリ現像性が低下するおそれがある。紫外線硬化性樹脂の酸価が100mgKOH/gを超えると、硬化塗膜の耐薬品性が低下するおそれがある。

【0011】本発明においては、このようにして得られた紫外線硬化性樹脂に、希釈剤、光重合開始剤及びエポキシ樹脂を加え、ソルダーフォトレジストインキ組成物とする。本発明において、希釈剤としては、光重合性モノマー又は有機溶剤を用いることができる。希釈剤として用いることができる光重合性モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレートなどの単官能アクリレート化合物、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、多官能エポキシアクリレート類などの多官能アクリレートなどを挙げることができる。希釈剤として用いることができる有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類、石油エーテル、石

油ナフサなどの石油系溶剤類、セロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類、カルビトール、ブチルカルビトールなどのカルビトール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテートなどの酢酸エステル類などを挙げることができる。これらの中で、石油系溶剤類及び酢酸エステル類を特に好適に使用することができる。本発明において、これらの希釈剤は、1種を単独で使用するができ、あるいは、2種以上を組み合わせ使用することができる。希釈剤が光重合性モノマーである場合、光重合性モノマーは、ソルダーフォトレジストインキ組成物を希釈し、塗布しやすい粘度に調整する役割を果たすほかに、光重合を促進する役割をも果たす。希釈剤が有機溶剤である場合は、有機溶剤は、ソルダーフォトレジストインキ組成物を希釈し、塗布しやすい粘度に調整し、プリント配線基板上に塗布したのち乾燥することによって造膜させる役割を果たす。本発明において、エポキシ樹脂混合物と不飽和モノカルボン酸及び二塩基酸無水物との反応の際に反応希釈剤を使用し、該反応希釈剤が紫外線硬化性樹脂の溶液中に存在する場合は、該反応希釈剤をそのまま希釈剤とすることができる。さらに、必要に応じて、紫外線硬化性樹脂の溶液中に存在する反応希釈剤に加えて、あらたに希釈剤を添加することができる。本発明のソルダーフォトレジストインキ組成物においては、希釈剤の含有量は、紫外線硬化性樹脂 100 重量部あたり 30～200 重量部であることが好ましい。

【0012】本発明において、光重合開始剤は、紫外線を吸収して重合を誘発するものであれば特に制限はなく、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾイン類、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノンなどのアントラキノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類などを挙げることができる。これらの中で、2-メチル-1-[4-(メ

チルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンと2,4-ジエチルチオキサントンとの組み合わせを好適に使用することができる。これらの光重合開始剤は、1種を単独で使用するができ、2種以上を組み合わせ使用することができる。光重合開始剤は、ソルダーフォトレジストインキ組成物中、紫外線硬化性樹脂 100 重量部あたり 2～30 重量部であることが好ましく、3～20 重量部であることがより好ましい。

【0013】本発明のソルダーフォトレジストインキ組成物に含有させるエポキシ樹脂には特に制限はなく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系樹脂、グリシジリアミン系樹脂、複素環式エステル樹脂などを挙げることができる。このようなエポキシ樹脂としては、例えば、油化シェル(株)製、エピコート1007、エピコート1009、エピコート1031、ダウケミカル(株)製、DER-642 U、DER-673MFなどのビスフェノールA型エポキシ樹脂、東都化成(株)製、YDF-2004、YDF-2007などのビスフェノールF型エポキシ樹脂、日本化薬(株)製、EPPN-201、EOCN-102 S、EOCN-103 S、EOCN-1020などのノボラック型エポキシ樹脂、一般式[1]で表される1分子中に3個以上のエポキシ基を有するビスフェノールA型エポキシ樹脂などを挙げることができる。これらの中で、EOCN-103 S、EOCN-1020などのノボラック型エポキシ樹脂を特に好適に使用することができる。エポキシ樹脂は、ソルダーフォトレジストインキ組成物中、紫外線硬化性樹脂 100 重量部あたり 4～30 重量部であることが好ましく、7～20 重量部であることがより好ましい。本発明のソルダーフォトレジストインキ組成物には、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素、無定形シリカなどの無機充填剤を配合することができる。無機充填剤の配合量は、ソルダーフォトレジストインキ組成物中、0.1～50 重量%であることが好ましく、5～30 重量%であることがより好ましい。本発明のソルダーフォトレジストインキ組成物には、さらに必要に応じて、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、アイオジングリーン、クリスタルバイオレット、酸化チタンなどの着色顔料や、シリコーン系、フッ素系などの消泡剤などの添加剤を配合することができる。本発明のソルダーフォトレジストインキ組成物の調製にあたっては、配合成分をロールミルなどを用いて均一に混合することが好ましい。

【0014】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、ソルダーフォトレジスト

インキ組成物は、下記の方法により評価した。

(1) 屈曲性

アルミニウム箔に、ソルダーフォトレジストインキ組成物を、塗膜厚さが200 μ mになるよう全面に塗布し、熱風循環型乾燥炉で80℃で60分仮乾燥したのち、3KWメタルハライドランプにより紫外線500mJ/cm²を照射し、光硬化を行う。得られたプレートから2cm×1cmの試験片を切り出し、長さ1cmの辺に平行に試験片の中央にカッターの刃で塗膜の表面に浅い切れ目を入れる。切れ目の裏面の位置で支えて試験片を曲げ、塗膜が破断したときの曲げ角度を計測する。塗膜が破断したときの曲げ角度が大きいほど、屈曲性は良好である。

(2) はんだ耐熱性

ソルダーフォトレジストインキ組成物を、銅箔基板にスクリーン印刷法により、塗膜厚さが15 μ m～20 μ mになるよう全面に塗布し、熱風循環型乾燥炉で80℃で20分仮乾燥したのち、レジストパターンを有するネガフィルムをあて、3KWメタルハライドランプにより紫外線500mJ/cm²を照射し、光硬化を行う。次いで、1重量%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として用い、塗膜の未硬化部分を除去したのち、熱風循環型乾燥炉で150℃で30分熱硬化を行い、評価基板を作成する。この評価基板に、ロジン系フラックスを塗付し、260℃のはんだ浴中にレジスト塗膜のはんだに接するように15秒間浮かべる。レジスト被膜にはがれや膨れなどの損傷がないかを確認し、レジスト塗膜の損傷が生ずるまで、15秒ずつこのサイクルを繰り返す。レジスト塗膜の損傷が発生する前のサイクルまでの積算時間を、はんだ耐熱性とする。

(3) 密着性

はんだ耐熱性と同じ方法で評価基板を作製し、JISK 5400 8.5.2にしたがい、評価基板上の塗膜を貫通して、素地面に達する切り傷をすきま間隔1mmで基盤目状に付け、この基盤目の上に粘着テープをはり、はがした後の塗膜の付着状態を目視によって観察する。

(4) 耐薬品性

はんだ耐熱性と同じ方法で作製した評価基板に、レベラー用フラックスを塗布し、260℃のハンダ浴中に15秒間浸漬し、さらに60℃の温水中に30分つけたのち、乾燥して塗膜の外観を目視によって観察する。さらに、塗膜に粘着テープをはり、はがした後の塗膜の付着状態を目視によって観察する。

合成例1（一般式〔1〕で表されるビスフェノールA型エポキシ樹脂の合成）

3リットル容のフラスコに、エポキシ当量が560、軟化点が78℃のビスフェノールA型エポキシ樹脂〔油化シェルエポキシ(株)、エピコート1002〕530g、エピクロルヒドリン1,480g、ジメチルスルホキシド500gを仕込み、撹拌しつつ70℃に加熱して均一な溶液としたのち、48重量%水酸化ナトリウム水溶液

50gを60分かけて滴下し、さらに70℃で3時間反応を行った。次いで、未反応のエピクロルヒドリン及びジメチルスルホキシドを減圧下に留去したのち、得られた反応生成物にメチルイソブチルケトン800gと水200gを加えて撹拌し、静置後、水相を分離した。さらに、水200gを加えて同様に洗浄する操作を2回繰り返したのち、メチルイソブチルケトン相よりメチルイソブチルケトンを留去して、エポキシ当量が331、軟化点が66℃のビスフェノールA型エポキシ樹脂aを得た。

合成例2（一般式〔1〕で表されるビスフェノールA型エポキシ樹脂の合成）

滴下する48重量%水酸化ナトリウム水溶液の量を60gとした以外は、合成例1と同じ操作を繰り返し、エポキシ当量が310、軟化点が60℃のビスフェノールA型エポキシ樹脂bを得た。

製造例1（紫外線硬化性樹脂の製造）

1リットル容のセパラブルフラスコに、エチルカルビトールアセテート153.4g、エポキシ当量が214、軟化点が84℃のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂〔日本化薬(株)、EOCN-103S〕171.2g、エポキシ当量が331、軟化点が66℃のビスフェノールA型エポキシ樹脂a42.8g、アクリル酸67.9g、トリエチルアミン2g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.5gを仕込んだ。撹拌しつつ110℃まで加熱し、110℃を保ちながら20時間反応を続けた。いったん反応物を室温まで冷却し、無水コハク酸21.7g、テトラヒドロ無水フタル酸33.0g、エチルカルビトールアセテート30.7gを加え、100℃に加熱して5時間反応して紫外線硬化性樹脂溶液Aを得た。この紫外線硬化性樹脂の酸価は、72mgKOH/gであった。

製造例2（紫外線硬化性樹脂の製造）

1リットル容のセパラブルフラスコに、エチルカルビトールアセテート157.8g、エポキシ当量が216、軟化点が90℃のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂〔日本化薬(株)、EOCN-104S〕159.8g、エポキシ当量が310、軟化点が60℃のビスフェノールA型エポキシ樹脂b64.2g、アクリル酸69.1g、トリエチルアミン2g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.5gを仕込んだ。撹拌しつつ110℃まで加熱し、110℃を保ちながら20時間反応を続けた。いったん反応物を室温まで冷却し、無水コハク酸47.3g、エチルカルビトールアセテート25.5gを加え、100℃に加熱して5時間反応して紫外線硬化性樹脂溶液Bを得た。この紫外線硬化性樹脂の酸価は78mgKOH/gであった。

製造例3（紫外線硬化性樹脂の製造）

500ml容のセパラブルフラスコに、エチルカルビトールアセテート138.1g、エポキシ当量が212、軟

化点が70℃のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂
 [日本化薬(株)、EOCN-102S] 137.3g、
 エポキシ当量が331、軟化点が66℃のビスフェノールA型エポキシ樹脂a 58.9g、アクリル酸60.3g、トリエチルアミン2g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.5gを仕込んだ。攪拌しつつ110℃まで加熱し、110℃を保ちながら20時間反応を続けた。いったん反応物を室温まで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸63.6g、エチルカルビトールアセテート33.8gを加え、100℃に加熱して5時間反応して紫外線硬化性樹脂溶液Cを得た。この紫外線硬化性樹脂の酸価は、73mgKOH/gであった。

製造例4 (紫外線硬化性樹脂の製造)

500ml容のセパラブルフラスコに、エチルカルビトールアセテート136.3g、エポキシ当量が214、軟化点が84℃のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 [日本化薬(株)、EOCN-103S] 98.1g、エポキシ当量が331、軟化点が66℃のビスフェノールA型エポキシ樹脂a 98.1g、アクリル酸54.5g、トリエチルアミン2g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.5gを仕込んだ。攪拌しつつ110℃まで加熱し、110℃を保ちながら20時間反応を続けた。いったん反応物を室温まで冷却し、無水コハク酸16.9g、テトラヒドロ無水フタル酸25.7g、エチルカルビトールアセテート23.9gを加え、100℃に加熱して5時間反応して紫外線硬化性樹脂溶液Dを得た。この紫外線硬化性樹脂の酸価は、65mgKOH/gであった。

製造例5 (紫外線硬化性樹脂の製造)

1リットル容のセパラブルフラスコに、エチルカルビトールアセテート265.7g、エポキシ当量が214、軟化点が84℃のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 [日本化薬(株)、EOCN-103S] 363.8g、アクリル酸124.2g、トリエチルアミン2g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.5gを仕込んだ。攪拌しつつ110℃まで加熱し、110℃を保ちながら20時間反応を続けた。いったん反応物を室温まで冷却し、無水コハク酸42.5g、テトラヒドロ無水フタル酸64.6g、エチルカルビトールアセテート57.7gを加え、100℃に加熱して5時間反応して紫外線硬化性樹脂溶液Eを得た。この紫外線硬化性樹脂の酸価は、80mgKOH/gであった。

製造例6 (紫外線硬化性樹脂の製造)

500ml容のセパラブルフラスコに、エチルカルビトールアセテート142.3g、エポキシ当量が331、軟化点が66℃のビスフェノールA型エポキシ樹脂a 215.2g、アクリル酸47.0g、トリエチルアミン2g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.5gを仕込んだ。攪拌しつつ110℃まで加熱し、110℃を保ちながら20時間反応を続けた。いったん反応物を室温ま

で冷却し、無水コハク酸16.3g、テトラヒドロ無水フタル酸24.7g、エチルカルビトールアセテート22.1gを加え、100℃に加熱して5時間反応して紫外線硬化性樹脂溶液Fを得た。この紫外線硬化性樹脂の酸価は、60mgKOH/gであった。

実施例1

製造例1で合成した紫外線硬化性樹脂溶液A 20.0g、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート1.0g、光重合開始剤 [イルガキュア907、チバ・ガイギー社] 1.5g、光重合開始剤 [カヤキュアDET-X-S、日本化薬(株)] 0.5g、硫酸バリウム6.0g、消泡剤 [フォームレックスSOL-30、日華化学(株)] 0.3g及びフタロシアニングリーン顔料0.5gをロールミルを用いて混練し、さらにエポキシ当量が214、軟化点が84℃のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 [日本化薬(株)、EOCN-103S] をエチルカルビトールアセテートで65重量%に希釈した溶液2.3g加えて混合し、ソルダーフォトレジストインキ組成物を調製した。屈曲性試験で、塗膜が破断したときの曲げ角度は33°であった。ソルダーフォトレジストインキ組成物のはんだ耐熱性試験では、5サイクルを繰り返したのちも、塗膜に損傷は生じなかった。密着性試験では、切り傷1本ごとが、細くて両端が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目にはがれがなかった。耐薬品性試験では、乾燥後の塗膜に膨れなどの異常がなく、粘着テープをはがした後も塗膜にはがれは生じなかった。

実施例2

紫外線硬化性樹脂溶液Aの代わりに、製造例2で合成した紫外線硬化性樹脂溶液Bを用いて、実施例1と同様にしてソルダーフォトレジストインキ組成物を調製した。屈曲性試験で、塗膜が破断したときの曲げ角度は36°であった。ソルダーフォトレジストインキ組成物のはんだ耐熱性試験では、5サイクルを繰り返したのちも、塗膜に損傷は生じなかった。密着性試験では、切り傷1本ごとが、細くて両端が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目にはがれがなかった。耐薬品性試験では、乾燥後の塗膜に膨れなどの異常がなく、粘着テープをはがした後も塗膜にはがれは生じなかった。

実施例3

紫外線硬化性樹脂溶液Aの代わりに、製造例3で合成した紫外線硬化性樹脂溶液Cを用いて、実施例1と同様にしてソルダーフォトレジストインキ組成物を調製した。屈曲性試験で、塗膜が破断したときの曲げ角度は38°であった。ソルダーフォトレジストインキ組成物のはんだ耐熱性試験では、5サイクルを繰り返したのちも、塗膜に損傷は生じなかった。密着性試験では、切り傷1本ごとが、細くて両端が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目にはがれがなかった。耐薬品性試験では、乾燥後の塗膜に膨れなどの異常がなく、粘着テープをはがした後も塗膜にはがれは生じなかった。

実施例 4

紫外線硬化性樹脂溶液 A の代わりに、製造例 4 で合成した紫外線硬化性樹脂溶液 D を用いて、実施例 1 と同様にしてソルダーフォトレジストインキ組成物を調製した。屈曲性試験で、塗膜が破断したときの曲げ角度は 43° であった。ソルダーフォトレジストインキ組成物のはんだ耐熱性試験では、4 サイクルを繰り返したのちも、塗膜に損傷は生じなかったが、5 サイクル目の後に、塗膜に小さい膨れが生じていた。密着性試験では、切り傷 1 本ごとが、細くて両端が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目にはがれがなかった。耐薬品性試験では、乾燥後の塗膜に膨れなどの異常がなく、粘着テープをはがした後も塗膜にはがれは生じなかった。

比較例 1

紫外線硬化性樹脂溶液 A の代わりに、製造例 5 で合成した紫外線硬化性樹脂溶液 E を用いて、実施例 1 と同様にしてソルダーフォトレジストインキ組成物を調製した。屈曲性試験で、塗膜が破断したときの曲げ角度は 16° であった。ソルダーフォトレジストインキ組成物のはんだ耐熱性試験では、5 サイクルを繰り返したのちも、塗膜に損傷は生じなかった。密着性試験では、正方形の一*

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
紫外線硬化性樹脂	A	B	C	D	E	F
屈曲性 (度)	33	36	38	43	16	47
はんだ耐熱性 (秒)	>75	>75	>75	60	>75	15
密着性 (点)	10	10	10	10	8	10
耐薬品性	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし

【0016】実施例 1～4 の本発明のソルダーフォトレジストインキ組成物より得られる硬化塗膜は、屈曲性が良好であり、はんだ耐熱性、密着性、耐薬品性のすべてにおいて優れている。これに対して、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のみを用いて合成した紫外線硬化性樹脂を原料とした比較例 1 のソルダーフォトレジストインキ組成物より得られる硬化塗膜は、屈曲性が劣っている。また、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂のみを用いて合成した紫外線硬化性樹脂を原料とした比較例 2 のソ

* 目一目にはがれはなかったが、切り傷の交点にわずかなはがれがあった。耐薬品性試験では、乾燥後の塗膜に膨れなどの異常がなく、粘着テープをはがした後も塗膜にはがれは生じなかった。

比較例 2

紫外線硬化性樹脂溶液 A の代わりに、製造例 6 で合成した紫外線硬化性樹脂溶液 F を用いて、実施例 1 と同様にしてソルダーフォトレジストインキ組成物を調製した。屈曲性試験で、塗膜が破断したときの曲げ角度は 47° であった。ソルダーフォトレジストインキ組成物のはんだ耐熱性試験では、1 サイクル目には塗膜に損傷は生じなかったが、2 サイクル目の後に、塗膜に膨れが生じていた。密着性試験では、切り傷 1 本ごとが、細くて両端が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目にはがれがなかった。耐薬品性試験では、乾燥後の塗膜に膨れなどの異常がなく、粘着テープをはがした後も塗膜にはがれは生じなかった。実施例 1～4 及び比較例 1～2 の結果を、第 1 表に示す。

【0015】

【表 1】

ルダーフォトレジストインキ組成物より得られる硬化塗膜は、はんだ耐熱性が著しく劣っている。

【0017】

【発明の効果】本発明のソルダーフォトレジストインキ組成物より得られる硬化塗膜は、屈曲性、はんだ耐熱性、密着性、耐薬品性に優れるので、本発明組成物は、プリント配線基板用ソルダーフォトレジストとして好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

G 0 3 F 7/028

H 0 5 K 3/28

// C 0 8 F 290/06

F I

G 0 3 F 7/028

H 0 5 K 3/28

C 0 8 F 290/06

D